

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年2月14日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/11932 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 9/24, (72) 発明者; および
1/00, 5/00, H01G 9/042, 9/052 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水崎雄二郎
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06768 (MIZUSAKI, Yujiro) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼
(22) 国際出願日: 2001年8月7日 (07.08.2001) 郡河東町大字東長原字長谷地111 昭和キャボット
(25) 国際出願の言語: 日本語 スーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP). 泉 知夫
(26) 国際公開の言語: 日本語 (IZUMI, Tomoo) [JP/JP]; 〒105-0011 東京都港区芝公
(30) 優先権データ: 特願2000-241612 2000年8月9日 (09.08.2000) JP 園2丁目9番5号 昭和キャボットスーパーメタル株式
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和キャ 会社内 Tokyo (JP).
ボットスーパーメタル株式会社 (SHOWA CABOT
SUPER METALS K.K.) [JP/JP]; 〒105-0011 東京都港
区芝公園2丁目9番5号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TANTALUM POWDER, TANTALUM POWDER AND TANTALUM ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: タンタル粉末の製法、タンタル粉末およびタンタル電解コンデンサ

(57) Abstract: A method for producing a tantalum powder, which comprises a high temperature heat treatment step of reducing tantalum potassium fluoride with sodium and subjecting the resultant reduced tantalum powder to a high temperature heat treatment in an inert atmosphere, a low temperature heat treatment step of pulverizing tantalum coagulants from the high temperature heat treatment step, adding magnesium to the resultant powder and subjecting the mixture to a low temperature heat treatment under a reduced pressure, and an acid washing step of washing the product with an acidic solution, wherein the high temperature heat treatment step is carried out at a temperature of 1000 ° or higher and lower than 1250 °, and the low temperature heat treatment step is carried out at a temperature of 700 ° to 1000 °. The method can be employed for producing a tantalum powder having a CV of 80,000 to 250,000 μ FV/g, and further allows the production of a tantalum powder having a CV higher than 80,000 to 250,000 μ FV/g.

(57) 要約:

本発明は、CVが8万～25万 μ FV/gのタンタル粉末を得るための製法、および8万～25万 μ FV/g以上の高CVを達成可能なタンタル粉末を提供する。該タンタル粉末の製法は、フッ化タンタルカリウムをナトリウム還元し、得られた還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理する高温熱処理工程と、高温熱処理工程後のタンタル凝集体を粉砕し、これにマグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行う低温熱処理工程と、酸性溶液でこれを洗浄する酸洗工程を有し、該高温熱処理工程は1000℃以上、1250℃未満の温度で行い、該低温熱処理工程は700℃～1000℃の温度で行う。

WO 02/11932 A1



PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

タンタル粉末の製法、タンタル粉末およびタンタル電解コンデンサ

技術分野

本発明は、タンタル粉末の製法、タンタル粉末およびタンタル電解コンデンサに関し、特に比静電容量が8万～25万 $\mu\text{FV/g}$ の高容量のタンタル粉末が得られるようにしたものである。

背景技術

電解コンデンサ用タンタル粉末を製造する方法については、特公平2-4641号公報に開示されたものがある。

この製法は、フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元し、得られた還元タンタル粉末を洗浄、乾燥したのち、減圧下に1250℃～1550℃で高温熱処理し、ついでマグネシウムを添加し、減圧下に800～1000℃で低温熱処理し、酸洗いするものである。

この製法にあつては、比静電容量(CV)が15000 $\mu\text{FV/g}$ 程度までのタンタル粉末を製造するには好適な方法であるが、CVが8万 $\mu\text{FV/g}$ 以上のタンタルを製造するには不適切であることが判明した。

すなわち、CVが8万 $\mu\text{FV/g}$ 以上のタンタル粉末を製造するには、基本的には還元タンタル粉末が、微細で、表面積が大きくなければならない。このような微細な還元タンタル粉末に1250～1550℃の高温熱処理を施すと、温度が高すぎて粉末粒子の凝集が適度に進行し、その表面積が減少してしまう。また、高温熱処理後のタンタル凝集体が固くなり、その粉砕が困難となる。

また、低温熱処理時の温度も、微細な還元タンタル粉末にはやはり高すぎ、これによっても同様の理由によりその表面積が減少することがある。

また、実際のタンタル電解コンデンサは、得られたタンタル粉末を加圧成形して成形体とし、これを焼結して焼結体とし、ついでこの焼結体に化成酸化処理を施して陽極体とし、これに二酸化マンガンを含浸し、表面にカーボンを被覆することによって製造される。

8万 μ FV/g以上の高CVのタンタル電解コンデンサを得るには、単にタンタル粉末の性状のみならず、焼結体の焼結条件等にも影響を受けることが明らかになったが、上記先行発明にはかかる知見についての開示はない。

発明の開示

よって、本発明における課題は、CVが8万～25万 μ FV/gのタンタル粉末を得るための還元タンタル粉末から焼結体に至るまでの製造上の必要条件を明確にし、最終的にCVが8万～25万 μ FV/g以上の高CVを達成可能なタンタル粉末を提供することにある。

本発明のタンタル粉末の製法は、フッ化タンタルカリウムをナトリウム還元し、得られた還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理する高温熱処理工程と、高温熱処理工程後のタンタル凝集体を粉砕し、これにマグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行う低温熱処理工程と、酸性溶液でこれを洗浄する酸洗工程を有するタンタル粉末の製法であって、高温熱処理工程を1000℃以上、1250℃未満の温度で行い、低温熱処理工程を700℃～1000℃の温度で行う。

上記製法においては、フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元する際、フッ化タンタルカリウムとナトリウムとをそれぞれ溶融希釈塩中に少量ずつ分割して投入して互いに反応させ、ナトリウム添加直前における希釈塩量を、希釈塩内に投入されたフッ化タンタルカリウムの常に40～1000倍とすることが好ましい。

本発明のタンタル粉末は、フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元して得られた比表面積2～5m²/gの還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理し、ついで金属マグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行って得られたタンタル粉末であって、このタンタル粉末を加圧成形して密度4.5～5.0g/cm³の成形体とし、この成形体を高温熱処理温度以上の温度で真空焼結して、前記成形体の密度の103～115%の密度の焼結体とし、この焼結体をEIAJ RC-2361に準拠して60℃、10Vで化成したものの比静電容量が8万～25万 μ FV/gである。

また、上記タンタル粉末は、真空焼結後の焼結体の圧縮強度が真空焼結前の成形体の圧縮強度の3～20倍となることが好ましい。

また、本発明のタンタル粉末は、フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元して得られた比表面積2～5m²/gの還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理

し、ついで金属マグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行って得られたタンタル粉末であって、このタンタル粉末を加圧成形して密度 $4.5 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ の成形体とし、この成形体を高温熱処理温度以上の温度で真空焼結して、前記成形体の密度の $103 \sim 115\%$ の密度の焼結体とし、この焼結体を EIAJ RC-2361 に準拠して 60°C 、 10V で化成したものの比静電容量が 60°C 、 10V で化成したものの比静電容量が $8\text{万} \sim 25\text{万} \mu\text{FV/g}$ であり、かつ 60°C 、 20V で化成したものの比静電容量が 60°C 、 10V で化成したものの比静電容量の 70% 以上である。

本発明のタンタル電解コンデンサは、上記いずれかのタンタル粉末から得られたことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のタンタル粉末の製法においては、まず、フッ化タンタルカリウム ($\text{K}_2\text{T a F}_7$) を、熔融希釈塩中でナトリウムと反応させて還元し、還元タンタル粉末を得る。

熔融希釈塩としては、 $\text{KCl}-\text{KF}$ 系、 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 系等の共晶塩が挙げられ、これらの塩を $800 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱して融液とし、この融液中に、フッ化タンタルカリウムと還元剤であるナトリウムとを投入して、これらを反応させる。

このようにナトリウムでフッ化タンタルカリウムを還元する場合には、これらをそれぞれ連続的に添加してもよいが、特に、フッ化タンタルカリウムとナトリウムとをそれぞれ熔融希釈塩中に少量ずつ交互に分割して投入し、互いに反応させることが好ましい。

さらには、ナトリウム添加直前における希釈塩量が、常に希釈塩中のフッ化タンタルカリウムの $40 \sim 1000$ 倍であることが好ましい。

すなわち、まず、熔融希釈塩中にフッ化タンタルカリウムを添加するが、この場合、希釈塩量が、フッ化タンタルカリウムの $40 \sim 1000$ 倍となるようにそれぞれの量を調節する。ついで、ナトリウムを添加して、フッ化タンタルカリウムを還元する。そして、さらにフッ化タンタルカリウムを添加する。また、この場合にも、希釈塩量が、フッ化タンタルカリウムの $40 \sim 1000$ 倍となるような量のフッ化タンタルカリウムを添加する。

このように、ナトリウム添加直前における希釈塩量が、常にフッ化タンタルカリウムの40～1000倍であることが好ましい。

フッ化タンタルカリウムとナトリウムとの反応終了後、希釈塩を冷却し、得られた集塊を水、弱酸性水溶液等で繰り返し洗浄して、希釈塩を除去し、還元タンタル粉末を得る。この場合、必要に応じて、遠心分離、濾過等の分離操作を組み合わせたり、フッ酸と過酸化水素が溶解している溶液等で粒子を洗浄、精製したりしてもよい。

このようにフッ化タンタルカリウムの量と希釈塩の量とを調節しながらフッ化タンタルカリウムを還元し、還元タンタル粉末を生成させると、得られる粉末が細くなり、高CVを達成できるタンタル粉末となる。希釈塩量が、フッ化タンタルカリウムの40倍未満では、原料であるフッ化タンタルカリウムの希釈塩中での濃度が高すぎて還元反応速度が速くなり、生成するタンタル粒子の粒径が大きくなりすぎる場合がある。一方、希釈塩の量が1000倍を超えると還元反応速度が低下し、生産性が低下する。

こうして得られた還元タンタル粉末のBET法による比表面積は、通常、2～5 m²/gである。

なお、還元反応時には、溶融希釈塩中に酸化ホウ素 (B₂O₃) やフッ化ホウ素カリウム (KB₂F₄) などのホウ素化合物を添加してもよい。

ホウ素化合物を添加することによって、還元タンタル粉末の過度な微細化を抑制することができる。ここでのホウ素の添加量は、タンタル粉末に対して5～100 ppmが好ましい。5 ppm未満では、微細化抑制効果が不十分であり、一方100 ppmを超えると、焼結時にホウ素酸化物の気相を介しての移動が増加し、コンデンサとした時にリード線上に析出する場合があり好ましくない。

得られた還元タンタル粉末を、ついで、不活性雰囲気下で高温熱処理して熱凝集させ、タンタル凝集体とする高温熱処理工程を行う。ここで不活性雰囲気とは、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気その他、減圧雰囲気 (10⁻³～10⁻⁴ Torr) を含む。

この高温熱処理工程では、還元タンタル粉末を、1000℃以上、1250℃未満の温度で熱処理することが重要である。このような温度で熱処理することによって、タンタル粉末中に存在する極微細な粒子を比較的粒径の大きな2次粒子とすることができる。1000℃未満では、十分に還元タンタル粉末を熱凝集させることができない。

い。一方1250℃を超えると、熱凝集後の粉末が固くなりすぎて解砕できなくなるとともに、得られるタンタル粉末の表面積が小さくなり、高CVを達成できない粉末となる。

比較的大きな2次粒子を成形、焼結して得られた焼結体は、極微細な粒子から得られた焼結体よりも大きな空孔を有するため、これを陽極電極として使用する場合に、電解質溶液が焼結体の内部まで浸透し、高容量化をはかることができる。そして、詳しくは後述するが、ここでの高温熱処理温度を1000℃以上、1250℃未満とし、さらに、タンタル焼結体製造時の焼結温度を1000℃～1450℃、好ましくは1150～1400℃とすることによって、十分な強度を有し、かつ、適度な空孔も備えたタンタル焼結体を製造できる。高温熱処理工程における加熱時間は、通常15分～2時間程度である。

なお、この高温熱処理工程の前には、遠心機などを使用して、タンタル粉末に振動を与えながら、粉体全体が均一に濡れる量の水を添加する予備凝集工程を行ってもよい。この予備凝集工程を行うことによって、より強固な凝集体を得ることができる。

また予備凝集工程で添加する水に、金属に対して20～400ppmのリン、または、5～100ppmホウ素等をあらかじめ添加しておくことによって、一次粒子の融合成長を抑え、高表面積を維持しながら熱凝集させることができる。

ここで加えるリンの形態としては、リン酸、六フッ化リンアンモニウム等が挙げられる。ホウ素の形態としては、酸化ホウ素(B_2O_3)やフッ化ホウ素カリウム(KBF_4)などのホウ素化合物が挙げられる。なお、リンについては、後述する加圧成形の前であれば、いつ添加してもかまわない。加圧成形前に添加することによって、ついで行われる焼結が過度に進行することを抑制できる。

高温熱処理工程で得られたケーキ状のタンタル粉末を、大気中または不活性ガス中で解砕した後、これにマグネシウムを添加し、減圧下で加熱して、タンタル粒子中の酸素とマグネシウムを反応させ脱酸素する低温熱処理工程を行う。

この低温熱処理工程では、マグネシウムが添加されたタンタル粉末を、700～1000℃未満の温度で、通常2～10時間程度熱処理する。

このような条件で熱処理することによって、タンタル粉末内部の酸素は拡散して表面まで移動し、マグネシウムと反応して酸化マグネシウムを生成し、酸素の大部分が酸化マグネシウムとして除去される。特に温度は、マグネシウムチップが熔融し、タ

ンタルの酸化被膜が拡散し始める700℃以上とし、高温熱処理の領域に至り、表面拡散による表面積の減少が激しくなる1000℃以下とする。

ついで、低温熱処理工程で脱酸素されたタンタル粉末に対して、徐々に空気を導入して、タンタル粒子の表面に安定な被膜を形成する徐酸化処理を行う。その後、これを酸性溶液で洗浄する酸洗工程を行って、残留しているマグネシムやマグネシウム由来の酸化マグネシウム等の物質を除去し、乾燥する。

このようにして得られたタンタル粉末を用いて、タンタル電解コンデンサを製造する場合には、まず、バインダーとして1～5重量%程度のショウノウ($C_{10}H_{16}O$)等を加えて加圧成形し、密度4.5～5.0 g/cm³の成形体を製造する。

ついで、このタンタル成形体を 10^{-4} ～ 10^{-6} Torr程度の真空条件下において、高温熱処理工程での加熱温度以上の温度、好ましくは、高温熱処理工程の加熱温度よりも0～200℃高い温度、すなわち1000～1450℃程度で、0.3～1時間程度加熱して焼結し、焼結体を製造する。より好ましくは、1150～1400℃である。このように、高温熱処理工程の加熱温度よりも0～200℃高い温度で焼結すると、十分な強度を有し、かつ、適度な空孔も備えたタンタル焼結体を製造できる。

また、ここでは、焼結体の密度が成形体の密度の103～115%となることが好ましい。103%未満では、強度が不十分であり、実用的ではない。一方、115%を超えると、焼結による体積収縮が大きすぎて、焼結体の寸法を制御しにくい。焼結体の密度を成形体の密度の103～115%とすることによって、タンタル電解コンデンサへの使用に適した焼結体となる。

さらに、焼結体の圧縮強度が成形体の圧縮強度の3～20倍となることが好ましい。3倍未満では、強度が不十分であり、実用的ではなく、タンタル電解コンデンサとした場合に異常が起こる場合がある。一方、20倍を超えると、強度が大きすぎるとともに固すぎて、空孔も少ない。そのため、酸化マンガンの含浸が不十分となり、陰極体の製造が困難となる場合がある。

このようにして得られた焼結体を、EIAJ RC-2361に準拠して、60℃、10Vで化成することによって、この焼結体を陽極電極として使用したタンタル電解コンデンサは、比静電容量が8万～25万 $\mu F V/g$ の高容量となる。

また、この焼結体を60℃、20Vで化成した場合の比静電容量は、60℃、10Vで化成したものの比静電容量の70%以上であることが好ましい。この値が70%

未満であると、陽極電極への使用に適した適度な大きさの空孔が少なすぎて、陰極形成用の二酸化マンガンを形成しにくく、また、電解質の含浸も不十分となる場合がある。また、焼結体を構成している一次粒子サイズにばらつきがあって、20Vで化成した場合に化成被膜の厚さが不十分となる微粒子が多いと、CV低下のみならず不完全な化成被膜形成により漏れ電流が増加してしまう場合もある。

なお、EIAJ RC-2361は、日本電子機械工業会規格において電解コンデンサ用タンタル焼結素子の試験方法を規定している。本発明では、EIAJ RC-2361に準拠して、焼結体を化成し、比静電容量を測定しているが、具体的な測定方法は、以下の通りである。

まず、前記還元タンタル粉末中にリード線を埋め込んでプレス成形し、前記条件で焼結して、還元タンタル粉末とリード線を一体化させた焼結体を製造する。そして、この焼結体を、所定温度（例えば温度30～90℃）、濃度0.02～0.5重量%程度のリン酸、硝酸等の電解溶液中で、30～120mA/gの電流密度で10～60Vまで昇圧させた後、1～3時間その電圧で保持することにより、陽極素子を化成処理する。次いで、化成した陽極素子を、85℃の純粋中で洗浄した後、乾燥させて、比静電容量を測定する。比静電容量は、25℃、約30重量%硫酸溶液中において、バイアス電圧1.5V、測定周波数120Hzとして測定する。

またさらに、前記焼結体上に、公知の方法で二酸化マンガ、酸化鉛や導電性高分子等の固体電解質層、グラファイト層、銀ペースト層を順次形成させて陽極素子とし、ついでその上に陰極端子をハンダ付けなどで接続した後、樹脂外被を形成して、固体電解コンデンサを形成させることができる。

このようなタンタル粉末にあつては、還元タンタル粉末に対して高温熱処理工程を1000℃以上、1250℃未満の温度で行い、低温熱処理工程を700℃～1000℃の温度で行うことによって得られるので、表面積が大きく微細な還元タンタル粉末であり、かつ、過度に凝集しておらず、表面積も2～5m²/g程度と高表面積である。よって、タンタル電解コンデンサの陽極電極への使用に適している。

また、還元タンタル粉末を製造する場合に、フッ化タンタルカリウムとナトリウムとをそれぞれ熔融希釈塩中に少量ずつ分割して投入して互いに反応させ、ナトリウム添加直前における希釈塩量を常にフッ化タンタルカリウムの40～1000倍とすることによって、タンタル電解コンデンサの陽極電極への使用に適した、より細かい還

元タンタル粉末が得られる。

また、このようなタンタル粉末を加圧成形し、さらに真空焼結して焼結体とする際には、成形体の密度を $4.5 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ とし、かつ、焼結体の密度を成形体の密度の $103 \sim 115\%$ とすることによって、強度が優れていて、寸法制御もしやすい焼結体となり、タンタル電解コンデンサへの使用に適した焼結体となる。さらに、焼結体の圧縮強度を、真空焼結前の成形体の強度の $3 \sim 20$ 倍とすることにより、より実用的なものとなる。

このような焼結体を使用することによって、これをEIAJ RC-2361に準拠して、 60°C 、 10 V で化成した場合の比静電容量が $8 \text{ 万} \sim 25 \text{ 万 } \mu\text{F V/g}$ の高容量となり、さらには、この焼結体を 60°C 、 20 V で化成した場合の比静電容量は、 60°C 、 10 V で化成したものの比静電容量の 70% 以上となり、陽極電極への使用に適した適度な大きさの空孔を適度に有するものとなる。

実施例

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例 1

蓋、かきまぜ棒、ナトリウム投入口、原料投入口、アルゴンガス投入口および排気口を備えたニッケル製の反応器に、希釈塩として、フッ化カリウムと塩化カリウムの混合物を 200 kg 入れ、 830°C まで昇温して熔融した。

ついで、フッ化タンタルカリウムとナトリウムを交互に、小分けしてこの反応器に投入した。この際、ナトリウムの添加直前においては、希釈塩量がフッ化タンタルカリウムの $80 \sim 120$ 倍となるようにした。なお、フッ化タンタルカリウムの全投入量は 40 kg で、ナトリウムの全投入量は 12 kg であった。

還元反応終了後冷却し、得られた集塊を砕き、弱酸性水溶液で洗浄し、還元タンタル粒末を得た。さらに、フッ酸と過酸化水素を含む洗浄液で精製処理した。

このようにして得られたタンタル粒子のBET法による表面積および元素分析結果を表1に示す。

次に、還元タンタル粉末に対してリンが 150 ppm になるようにリン酸を添加した後、これをボールに入れて水を満たした。そして、これを遠心脱水器のポット中に

濾紙を装着して投入した。所定時間脱水後、水分を測定したところ5wt%であった。脱水後のタンタル粉をトレイに広げて放置して、これを自然乾燥した（予備凝集）。

そして、これを加熱炉に入れて減圧下（ 10^{-4} Torr）、 1200°C で0.5時間加熱して、高温熱処理工程を行い、熱凝集させた。

そして、熱凝集させた団塊を解砕して、目開き $250\mu\text{m}$ のふるいを通させた。粉砕物（タンタル）に対して5重量%のマグネシウムチップを添加して、減圧下、 800°C で4時間保持し、低温熱処理工程を行ってタンタル中の酸素とマグネシウムを反応させる脱酸素を行った。

そして、その後の冷却過程でアルゴンガス中に空気を導入しタンタル粉末の徐酸化安定処理を行い、炉から取り出した。

ついで、取り出した粉末を硝酸水で洗浄し、マグネシウムと酸化マグネシウムを洗浄し、除去した。

得られたタンタル粉末の物性分析および元素分析をしたところ、表2のとおりであった。

この粉末を加圧成形して密度を $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ の成形体とし、これを 1300°C 、20分間真空焼結（ 10^{-5} Torr）して焼結体を製造した。

成形体および焼結体について、成形体密度、成形体強度（圧縮強度）、焼結体密度、焼結体強度（圧縮強度）を測定した。結果を表3に示す。

さらに得られた焼結体を 60°C の0.5重量%リン酸水溶液中にて化成電圧10Vで化成した後、 25°C 、30%の硫酸水溶液中でCV測定を行った。また、同様に、化成電圧20Vで化成した後、CV測定を行った。なお、化成電流密度は $90\text{mA}/\text{g}$ とした。

これらの結果も表4に示す。

実施例2

実施例1と同様の反応器を用いて、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムの混合物を400kg入れ、微細化剤として KBF_4 を20g添加し、 830°C まで昇温して熔融した。ついで、フッ化タンタルカリウムとナトリウムを交互に、小分けにしてこの反応容器に投入した。この際、ナトリウムの添加直前においては、希釈塩量が常にフッ化タンタルカリウムの200～400倍となるようにした。なお、フッ化

タンタルカリウムの全投入量は40 kgで、ナトリウムの全投入量は12 kgであった。

還元反応終了後冷却し、得られた集塊を砕き、弱酸性水溶液で洗浄し、還元タンタル粒末を得た。さらに、フッ酸と過酸化水素を含む洗浄液で精製処理した。

このようにして得られたタンタル粒子のBET法による表面積および元素分析結果を表1に示す。

次に、還元タンタル粉末に対してリンが300 ppmになるようにリン酸を添加した後、これをボールに入れて水を満たした。そして、これを遠心脱水器のポット中に濾紙を装着して投入した。所定時間脱水後、水分を測定したところ5 wt%であった。脱水後のタンタル粉をトレイに広げて放置して、これを自然乾燥した（予備凝集）。

そして、これを加熱炉に入れて減圧下（ 10^{-4} Torr）、1200℃で0.5時間加熱して、高温熱処理工程を行い、熱凝集させた。

そして、熱凝集させた団塊を解砕して、目開き250 μ mのふるいを通過させた。粉碎物（タンタル）に対して5重量%のマグネシウムチップを添加して、減圧下、800℃で4時間保持し、低温熱処理工程を行ってタンタル中の酸素とマグネシウムを反応させる脱酸素を行った。

そして、その後の冷却過程でアルゴンガス中に空気を導入しタンタル粉末の徐酸化安定処理を行い、炉から取り出した。

ついで、取り出した粉末を硝酸水で洗浄し、マグネシウムと酸化マグネシウムを洗浄し、除去した。

得られたタンタル粉末の物性分析および元素分析をしたところ、表2のとおりであった。

この粉末を加圧成形して密度を4.5 g/cm³の成形体とし、これを1300℃、20分間真空焼結（ 10^{-5} Torr）して焼結体を製造した。

成形体および焼結体について、成形体密度、成形体強度（圧縮強度）、焼結体密度、焼結体強度（圧縮強度）を測定した。結果を表3に示す。

さらに得られた焼結体を60℃の0.5重量%リン酸水溶液中にて化成電圧10Vで化成した後、25℃、30%の硫酸水溶液中でCV測定を行った。また、同様にして、化成電圧20Vで化成した後、CV測定を行った。なお、化成電流密度は90 mA/gとした。これらの結果も表4に示す。

なお、実施例 1 ～ 2 において成形体および焼結体の強度は、150 mg のタンタル粉末を直径 3 mm のペレットに成形したものをいい、その直径方向に荷重を加えていき、ペレットに亀裂が生じた際の荷重を、強度として表した。

表 1

| | BET法 比表面積 cm ² /g | 元素分析 | | | | |
|-------|------------------------------------|----------------|----|----|----|----|
| | | ppm | | | | |
| | | O ₂ | Na | K | Mg | B |
| 実施例 1 | 28500 | 8100 | 3 | 14 | <1 | 28 |
| 実施例 2 | 43500 | 15000 | 4 | 16 | <1 | 35 |

表 2

| | BET法 比表面積 cm ² /g | 密度 g/cm ³ | 28 μm以下 の微粉量 wt % | 元素分析 | | | | | | |
|-------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----|---|----|-----|----|-----|
| | | | | ppm | | | | | | |
| | | | | O ₂ | Na | K | Mg | P | B | F |
| 実施例 1 | 22500 | 1.5 | 3 | 5300 | 2 | 6 | 8 | 135 | 24 | <10 |
| 実施例 2 | 34000 | 1.4 | 15以下 | 11000 | 2 | 7 | 13 | 265 | 26 | — |

表 3

| | 成形体 | | 焼結体 | | 成形体密度に対する 焼結体密度 % | 成形体強度に対する 焼結体強度 倍 |
|-------|-------------------|-----|-------------------|------|-------------------------|-------------------------|
| | 密度 | 強度 | 密度 | 強度 | | |
| | g/cm ³ | kg | g/cm ³ | kg | | |
| 実施例 1 | 4.5 | 2.8 | 4.8 | 28 | 106.7 | 10 |
| 実施例 2 | 4.5 | 2.2 | 4.8 | 12.5 | 106.7 | 5.7 |

表 4

| | 10Vでの CV値 | 20Vでの CV値 | 10VでのCV値に対する 20VのCV値 |
|------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| | $\mu\text{F/g}$ | $\mu\text{F/g}$ | % |
| 実施例1 | 125000 | 112000 | 89.6 |
| 実施例2 | 198000 | 162000 | 81.8 |

以上、表1～4に示したように、本実施例で得られたタンタル粉末により、タンタル電解コンデンサに使用するのに最適な強度を有し、高CV（8万～25万 $\mu\text{FV/g}$ ）を達成するペレットを作成することができた。

また、本実施例のタンタル粉末を使用すると、成形体密度に対する焼結体密度は103～115%の範囲内であり、また、成形体強度に対する焼結体密度は3～20倍であり、さらに、10VでのCV値に対する20VのCV値は70%以上であった。

産業上の利用の可能性

以上説明したように本発明のタンタル粉末は、還元タンタル粉末に対して高温熱処理工程を1000℃以上、1250℃未満の温度で行い、低温熱処理工程を700℃～1000℃の温度で行うことによって得られるので、表面積が大きく微細な還元タンタル粉末であり、かつ、過度に凝集しておらず、表面積も2～5 m^2/g 程度と高表面積である。よって、CVが8万～25万 $\mu\text{FV/g}$ のタンタル電解コンデンサを製造できる。

また、本発明の製法によれば、CVが8万～25万 $\mu\text{FV/g}$ 以上の高CVを達成可能なタンタル粉末が得られる。

請求の範囲

1. フッ化タンタルカリウムをナトリウム還元し、得られた還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理する高温熱処理工程と、高温熱処理工程後のタンタル凝集体を粉砕し、これにマグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行う低温熱処理工程と、酸性溶液でこれを洗浄する酸洗工程を有するタンタル粉末の製法であって、

高温熱処理工程を 1000°C 以上、 1250°C 未満の温度で行い、低温熱処理工程を 700°C ～ 1000°C の温度で行うタンタル粉末の製法。

2. フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元する際、フッ化タンタルカリウムとナトリウムとをそれぞれ溶融希釈塩中に少量ずつ分割して投入して互いに反応させ、ナトリウム添加直前における希釈塩量を、希釈塩内に投入されたフッ化タンタルカリウムの常に $40\sim1000$ 倍とすることを特徴とする請求項1記載のタンタル粉末の製法。

3. 還元タンタル粉末の比表面積が $2\sim5\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のタンタル粉末の製法。

4. フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元して得られた比表面積 $2\sim5\text{ m}^2/\text{g}$ の還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理し、ついで金属マグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行って得られたタンタル粉末であって、

このタンタル粉末を加圧成形して密度 $4.5\sim5.0\text{ g/cm}^3$ の成形体とし、この成形体を高温熱処理温度以上の温度で真空焼結して、前記成形体の密度の $103\sim115\%$ の密度の焼結体とし、この焼結体を 60°C 、 10 V で化成したものの比静電容量が $8\text{ 万}\sim25\text{ 万 }\mu\text{ F V/g}$ であることを特徴とするタンタル粉末。

5. フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元して得られた比表面積 $2\sim5\text{ m}^2/\text{g}$ の還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理し、ついで金属マグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行って得られたタンタル粉末であって、

このタンタル粉末を加圧成形して密度 $4.5\sim5.0\text{ g/cm}^3$ の成形体とし、こ

の成形体を高温熱処理温度以上の温度で真空焼結して、前記成形体の密度の103～115%の密度の焼結体としたとき、真空焼結後の焼結体の圧縮強度が真空焼結前の成形体の圧縮強度の3～20倍となることを特徴とする請求項4に記載のタンタル粉末。

6. フッ化タンタルカリウムをナトリウムで還元して得られた比表面積 $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ の還元タンタル粉末を不活性雰囲気下で高温熱処理し、ついで金属マグネシウムを添加し、減圧下で低温熱処理を行って得られたタンタル粉末であって、

このタンタル粉末を加圧成形して密度 $4.5\sim 5.0\text{ g/cm}^3$ の成形体とし、この成形体を高温熱処理温度以上の温度で真空焼結して、前記成形体の密度の103～115%の密度の焼結体とし、この焼結体を 60°C 、 10 V で化成したものの比静電容量が $8\text{万}\sim 25\text{万}\mu\text{F V/g}$ であり、かつ、 60°C 、 20 V で化成したものの比静電容量が 60°C 、 10 V で化成したものの比静電容量の70%以上であることを特徴とするタンタル粉末。

7. 請求項4ないし6のいずれか1項に記載のタンタル粉末から得られたことを特徴とするタンタル電解コンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/24, 1/00, 5/00, H01G9/042, 9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/24, 1/00, 5/00, H01G9/042, 9/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2001 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2001 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2001 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 61-284501 A (Showa Kiyabotsuto Suupaa Metal K.K.), 15 December, 1986 (15.12.86), page 1, lower left column, lines 5 to 19; page 2, lower left column, lines 1 to 2 (Family: none) | 1-7 |
| Y | US 5605561 A (Starck Vtech Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), column 1, line 11 to column 2, line 25; working example; comparison example; table 1 & JP 8-97096 A column 1, line 21 to column 2, line 15; working example; comparison example; table 1 | 1-7 |
| Y | US 4684399 A (Cabot Corporation), 04 August, 1987 (04.08.87), Claims; example 8 & JP 62-278210 A Claims; example 8 | 2-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2001 (29.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06768

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 52-107211 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 September, 1977 (08.09.77), Claims; page 2, lower left column, line 12 to lower right column, line 2; working examples 1 to 4; tables 1, 2 (Family: none) | 2-7 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

| | | | |
|---|---|--|--|
| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JPO1/06768 | |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl ⁷ B22F9/24, 1/00, 5/00, H01G9/042, 9/052 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl ⁷ B22F9/24, 1/00, 5/00, H01G9/042, 9/052 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| Y | JP 61-284501 A, (昭和キャボットスーパーメタル株式会社) 15. 12月. 1986 (15. 12. 86) 第1頁左下欄第5~19行, 第2頁左下欄第1~2行 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| Y | US 5605561 A, (Starck Vtech Ltd.) 25. Feb. 1997 (25. 02. 97), 第1欄第11行~第2欄第25行, 実施例, 比較例, 第1表 & JP 8-97096 A, 第1欄第21行~第2欄第15行, 実施例, 比較例, 第1表 | 1-7 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | | の日の後に公表された文献 | |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」 同一パテントファミリー文献 | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| 国際調査を完了した日 29. 10. 01 | | 国際調査報告の発送日 06.11.01 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8916 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 猛  4K 9269 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 | |

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | US 4684399 A, (Cabot Corporation) 4. Aug. 1987 (04. 08. 87) , 特許請求の範囲, 例 8 | 2-7 |
| Y | & JP 62-278210 A, 特許請求の範囲, 例 8 JP 52-107211 A, (三井金属鉱業株式会社) 8. 9月. 1977 (08. 09. 77) 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第12行~右下欄第2行, 実施例1 ~4, 第1表, 第2表 (ファミリーなし) | 2-7 |